

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES LACTOSES

IDENTIFICATION ET DOSAGE

Présence dans certains laits de substances nouvelles.

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE DÉCEMBRE 1892

PAR

Georges DENIGÈS

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Né à Bordeaux, le 25 décembre 1859.

JURY	{	MM. RICHE,	Président.
		MOISSAN,	Professeur.
		VILLIERS,	Agrégé.

BORDEAUX
Imprimerie V^{ve} Cadoret

17 — RUE MONTMÉJAN — 17

1892

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES LACTOSES

IDENTIFICATION ET DOSAGE

Présence dans certains laits de substances nouvelles.

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE DÉCEMBRE 1892

PAR

Georges DENIGÈS

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Né à Bordeaux, le 25 décembre 1859.

JURY	{	MM. RICHE,	Président.
		MOISSAN,	Professeur.
		VILLIERS,	Agrégé.

BORDEAUX

Imprimerie V^{ve} Cadoret

17 — RUE MONTMÉJAN — 17

1892

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, *,  I.

A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O *,  I.

E. MADOUÉ, Secrétaire,  I.

PROFESSEURS

MM. A. MILNE-EDWARDS, O *,  I.	Zoologie.
PLANCHON, *,  I	Matière médicale.
RICHE, O *,  I	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, *,  I	Chimie organique.
LE ROUX, *,  I	Physique.
BOURGOIN, O *,  I	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT,  I	Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND  I.	Cryptogamie.
PRUNIER,  I.	Pharmacie chimique.
MOISSAN, *,  I	Toxicologie.
GUIGNARD,  I	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ,  I, Agrégé, chargé de cours.	Chimie analytique. (Cours complémentaire).

Directeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O *,  I.

Professeurs honoraires : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O *,  I.

CHATIN, Membre de l'Institut, O *,  I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD,  I.

VILLIERS-MORIAMÉ,  A.

LEIDIÉ,  A.

GAUTIER.

MM. BOUVIER,  A.

BOURQUELOT,  A.

BÉHAL.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. OUVRARD : 1^{re} année. Chimie.

LEXTREIT,  A : } 2^e année. Chimie.

QUESNEVILLE,  A } Physique.

RADAIS : 3^e année. Micrographie.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX,  A.

A mon Président de Thèse

MONSIEUR A. RICHE

*Professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris,
Officier de la Légion d'honneur,
Membre de l'Académie de Médecine.*

Hommage de profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552010_0005

A MONSIEUR CH. BLAREZ

*Professeur de chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux.*

Affectueux hommage

de son élève.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES LACTOSES

IDENTIFICATION ET DOSAGE

Présence dans certains laits de substances nouvelles.

INTRODUCTION

En 1880, Esbach, dans un Mémoire assez peu connu sur le dosage de la lactose (1), fit remarquer que la matière sucrée des laits de vache et de chèvre paraissait identique en ce qui concerne les propriétés optiques et réductrices, mais que le dosage du sucre dans les laits de femme et d'ânesse, même débarrassés par les sels de mercure de toute trace de substance albuminoïde, conduisait à des chiffres bien différents selon qu'on employait pour

(1) *Journal des connaissances médicales pratiques*, nos 3 à 16, année 1880.

cette analyse la liqueur de Fehling ou le saccharimètre.

En admettant, d'ailleurs sans expériences à l'appui, le pouvoir réducteur des lactoses de femme et d'ânesse, égal à celui de la lactose de vache, il fit voir que le pouvoir rotatoire, *dans le sérum de ces laits*, était moins fort pour la lactose de femme d'environ $1/7$, avec variations de 5 à 6 p. 0/0 au-dessus ou au-dessous de ce chiffre, plus fort pour la lactose d'ânesse d'environ $1/20$, avec des variations de $1\frac{1}{2}$ p. 0/0.

Il crut même (1), que dans les laits de vache, selon la nourriture, l'époque de la lactation, etc., la valeur du degré saccharimétrique en matière sucrée n'était pas constante, mais oscillait de 4 à 5 p. 0/0 au-dessus ou au-dessous du chiffre admis pour la lactose cristallisée pure.

Puis développant et précisant en 1888 (2), une opinion déjà émise dans les mémoires cités, le même auteur écrivait :

« Le lait ne contient pas une seule et unique
» lactose, la lactose type que nous retirons par
» cristallisations répétées du lait de vache. Il y a
» dans chaque lait *un mélange de lactoses*, dont les
» propriétés, très différentes, se révèlent avec
» évidence quand on étudie comparativement le

(1) Esbach. Analyse complète du lait, *Journ. des connaissances méd. prat.*, 49^e année, 1881.

(2) Esbach. Sur la lactose et l'unification des lactoses. *Journ. de pharm. et de chimie*, 5^e série, t. XVII, p. 533.

» lait de vache (le plus régulièrement composé)
» et le lait de femme (qui est le plus irrégulière-
» ment composé à ce point de vue).

Enfin, tout dernièrement, M. Béchamp (1), concluait que le sucre de lait, principe immédiat organique commun aux quatre espèces de laits qu'il a étudiés (femme, ânesse, chèvre et vache), présente certaines particularités dans le lait de femme.

Ayant eu maintes fois l'occasion de constater avec Esbach que lorsqu'on analysait le lait de femme on trouvait, quand on employait la liqueur de Fehling, une dose moyenne de 70 à 75 grammes de lactose par litre et avec le polarimètre et les coefficients habituels, des chiffres plus faibles de 10 à 12 grammes par litre ; que pour le lait d'ânesse, les différences, de sens inverse, atteignaient de 4 à 5 grammes par litre ; tenant compte d'autre part des modifications de la lactose, d'activité optique diverses, signalées par Erdmann (2) et Schmøger (3), j'ai pensé qu'il serait important au point de vue physiologique et médical, et utile en ce qui concerne l'analyse du lait, d'établir d'une manière incontestable et définitive si oui ou non la matière sucrée des laits est une substance unique, s'il n'en existe

(1) Béchamp. Sur la constitution histologique et la composition chimique comparées des laits de vache, de chèvre, d'ânesse et de femme, (conférences faites à la Soc. chimique de Paris, 1889-1892).

(2) Erdmann. Communication faite le 9 janvier 1857 à la Société de physique de Berlin et *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, 1880, p. 2180.

(3) Schmøger. *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, 1880, p. 1915 et *ibid.*, 1881, p. 2121; 1892, p. 1432.

pas, selon les animaux, des variétés de pouvoirs rotatoire ou réducteur différents et enfin pour quelles raisons on constate des anomalies si considérables dans les laits de femme et d'ânesse.

Pour que cette étude ait une portée plus générale, je lui ai fait comprendre non seulement les laits de femme, d'ânesse, de vache et de chèvre, mais aussi ceux de jument, de brebis et de chienne.

Ce mémoire sera divisé en trois parties : j'étudierai dans la première, la matière sucrée retirée par cristallisation des six premiers laits énumérés ; dans la seconde l'état de cette matière sucrée lorsqu'elle est en dissolution dans le lait ; enfin, dans la troisième, les applications analytiques qui découleront des données acquises dans les deux premiers chapitres.

PREMIÈRE PARTIE

EXTRACTION ET ÉTUDE DE LA MATIÈRE SUCRÉE CRISTALLISÉE DES LAITS

§ 1. Dans l'industrie la lactose est, comme on sait, un résidu de la fabrication des fromages : on l'obtient par évaporation du petit lait. Le produit brut fourni par cette opération est dissous jusqu'à saturation dans une chaudière de cuivre, chauffée à feu nu. La liqueur d'un jaune brun est passée sur un filtre, puis abandonnée dans des cristallisoirs ayant la forme de longues auges garnies de cuivre; on plonge dans le liquide des baguettes de bois sur lesquelles le sucre de lait vient se fixer sous forme de grappes cristallines.

Le produit commercial est purifié dans les laboratoires par une série de cristallisations, d'abord en présence de noir animal, puis sans noir. On obtient de la sorte un produit très blanc, d'une grande pureté.

Ce procédé, praticable pour le lait de vache, avec lequel on peut avoir en une fois de grandes quantités de petit lait, ne l'est plus pour celui des autres mammifères et notamment pour le lait de femme que l'on ne peut généralement se procurer que par

petites quantités à la fois. Il fallait par conséquent employer une méthode de conservation qui permît d'accumuler une série d'échantillons en quantité suffisante pour l'extraction du sucre de lait et qui, tout en conservant à ce sucre ses propriétés physico-chimiques, n'introduisît pas de substances difficiles à séparer ensuite du produit cherché.

Dans ce but je me suis servi avec succès de l'acétate mercurique, déjà conseillé par Esbach pour la précipitation de la caséine du lait. Ce sel, en effet, a l'avantage de donner un sérum très clair, exempt de toute trace de substance albuminoïde et de beurre, entraîné mécaniquement dans la coagulation, et se conservant à peu près indéfiniment, sans modification aucune de ses pouvoirs rotatoire et réducteur. Dans la seconde partie de ce travail, je montrerai que j'ai pu conserver ainsi pendant un an et plus des sérums de lait de différents mammifères sans que leurs propriétés optiques ou réductrices fussent modifiées.

Pour obtenir ces sérums et ne pas employer une dose exagérée de sel mercurique, j'ai adopté le manuel opératoire suivant : 100 grammes du lait à traiter sont agités dans un flacon bouché, avec 5 grammes d'oxyde mercurique (rouge ou jaune) et additionnés de 0^{cc}5 d'acide acétique cristallisable, puis on agite encore quelques instants. Pour les laits riches en caséine (brebis, chèvre, vache); la coagulation est assez rapide; elle est plus lente pour les laits d'ânesse, de jument et surtout de

femme. Il est utile, pour ces derniers laits, d'abandonner le mélange à lui-même pendant au moins douze heures en agitant de temps à autre.

Au bout de ce temps on filtre au papier, les sérums sont toujours incolores et généralement d'une limpidité absolue, les sérums de jument et de femme ont habituellement une faible opalescence et cependant ils ne tiennent aucun principe solide en suspension, car examinés sous une épaisseur de 50 centimètres, ils laissent passer la lumière aussi aisément que les autres sérums.

Les laits riches en caséine fournissent un coagulum volumineux; le lait de brebis notamment, qui renferme en outre une forte dose de beurre, donne une masse si compacte par l'action simultanée de l'oxyde de mercure et de l'acide acétique que le sérum est complètement retenu sur le filtre et qu'il est indispensable pour le recueillir d'avoir recours à l'essoreuse.

Du reste, d'une manière générale, l'emploi de cet instrument est à conseiller; quel que soit le lait étudié, si l'on ne veut perdre une notable proportion de produit.

Lorsqu'on a réuni une masse de sérum d'une même espèce de lait, suffisante pour l'extraction de la lactose, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter la petite quantité de mercure entrée en dissolution, on porte à l'ébullition qu'on maintient jusqu'à réduction du volume primitif d'un tiers environ, puis on filtre et on achève

de concentrer au bain-marie à un petit volume. On abandonne alors le résidu à la cristallisation spontanée sous une cloche à acide sulfurique. Les cristaux obtenus sont essorés, lavés avec un peu d'eau sur l'essoreuse et redissous dans l'eau ; après trois ou quatre cristallisations, ils sont généralement d'une grande pureté.

Il est utile d'ajouter, que la série de manipulations auxquelles on soumet ainsi les sérums, n'altère en rien les propriétés des sucres qu'ils renferment, car *après comme avant le traitement, les liquides, ramenés à leur volume primitif, possèdent même pouvoir rotatoire et même puissance réductrice.*

§ 2. Les différents sucres ainsi obtenus ont été examinés au point de vue : 1° de leur composition élémentaire ; 2° de leur poids moléculaire cryoscopique ; 3° de leur forme cristalline ; 4° de leur pouvoir rotatoire et réducteur ; 5° du pouvoir rotatoire et réducteur du produit de leur dédoublement par hydratation en présence des acides minéraux étendus ; 6° de leurs coefficients de volume et de densité.

1° Composition élémentaire.

La combustion des sucres examinés a été pratiquée sur des produits ayant subi au moins quatre cristallisations ; certains d'entre eux, les sucres de femme, d'ânesse et de jument, en ont subi jusqu'à six.

La dessiccation en a été commencée à l'étuve à air à 70° pendant 12 heures et achevée dans le vide sec maintenu pendant trois jours.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus.

ORIGINE des SUCRES EXAMINÉS	QUANTITÉ analysée	CO ² recueilli	H ² O recueillie	C p. o/o	H p. o/o	PERTE à 130° p. o/o
Femme	0gr 2915	0gr 4252	0gr 1775	39,78	6,76	4,985
Anesse	0 3125	0 4554	0 1890	39,74	6,72	5,010
Jument	0 2780	0 4048	0 1690	39,71	6,75	5,000
Vache	0 3040	0 4450	0 1854	39,92	6,78	4,992
Chèvre	0 3305	0 4829	0 2041	39,85	6,86	5,005
Brebis	0 2803	0 4103	0 1722	39,92	6,82	4,990
Théorie pour C ¹² H ²² O ¹¹ + H ² O.	»	»	»	40,00	6,67	5,00

Ce tableau montre donc que les différents sucres examinés répondent tous à la formule C¹²H²²O¹¹ + H²O, ou à un polymère de cette formule.

2° Poids moléculaires déduits de l'étude cryoscopique.

J'ai essayé de déterminer par la cryoscopie le poids moléculaire de ces sucres, en me servant comme dissolvant de l'acide acétique que les auteurs indiquent comme ayant la propriété de dissoudre

facilement la lactose. J'ai trouvé, au contraire, que cet acide ne dissolvait que des traces de sucre de lait et force m'a été de prendre l'eau comme *substratum* cryoscopique, avec la constante 19, adoptée par M. Raoult pour les composés organiques.

ORIGINE DES SUCRES examinés	POIDS D'EAU employée	Poids de ma- tière dissoute complète anhydre	Teneur p. % de la P solution.	Abais sement du point de congéla. on.A	COEFFICI NT d'aba ssement $\frac{A}{P}$ C	Poids molécu- laire déduit $\frac{M}{19} = \frac{C}{C}$
Femme	28gr 601	3gr 580	12,52	0,70	0,0554	344
Anesse	25 040	4 056	16,19	0,90	0,0556	342
Jument	33 402	3 960	11,99	0,65	0,0543	349
Vache	50 010	7 850	15,69	0,85	0,0542	350
Chèvre	25 230	3 705	14,68	0,80	0,0545	348
Brebis.....	31 750	3 965	12,48	0,70	0,0560	340
Lactose type anhydre $C^{12}H^{22}O^{11}$	»	»	»	»	0,05555	342

On voit donc, par ce tableau, que les poids moléculaires trouvés sont aussi voisins que la méthode peut le donner, du chiffre théorique 342 correspondant à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ (les chiffres extrêmes obtenus sont en effet 340 et 350), tandis que la formule double $(C^{12}H^{22}O^{11})^2$ exigerait un poids moléculaire de 684.

Il n'est par conséquent pas douteux, d'après l'analyse élémentaire et les propriétés cryoscopiques,

que les sucres retirés des différents laits examinés, répondent, anhydres à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ et hydratés à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

3^e Forme cristalline.

Tous les sucres obtenus, cristallisent dans le système orthorhombique avec les faces $p, g^1, b^{1/2}, e^{1/2}$ dominantes.

Les angles $g^1b^{1/2}$ ont fourni des valeurs comprises entre $108^{\circ}56'$ et $109^{\circ}3'$ et les angles $pb^{1/2}$ des valeurs très rapprochées de 101° .

Ces quantités se confondent, pour ainsi dire, avec celles qu'à déterminées Schabus en 1856 (1) avec la lactose pure.

4^e a. Pouvoir rotatoire.

Lorsque, pour obtenir le pouvoir rotatoire de la lactose, on dissout ce sucre dans l'eau bouillante afin d'empêcher la birotation de se produire et qu'on examine la solution dans les premières heures qui suivent le refroidissement et le réglage à un volume déterminé, on observe que ce pouvoir rotatoire est donné pour la lactose hydratée par l'expression :

$$(\alpha)_D = 52^{\circ},53 + (20-t) \times 0,053$$

valeur que nous avons déterminée, M. Bonnans et

(1) J. Schabus. Bestimmung der Krystallgestalten in *chemischen Laboratorien erzeugter Producte*, Vienne, 1856, p. 49.

moi, dans un mémoire fait en commun sur les pouvoirs rotatoire et réducteur de la lactose (1), que j'ai de nouveau vérifiée depuis quatre ans dans un grand nombre d'expériences et qui se confond avec celles qu'avaient données antérieurement Schmøger (2) et Esbach (3).

Ce pouvoir rotatoire reste sensiblement le même pendant un temps assez long, mais souvent au bout de vingt-quatre heures, toujours après deux jours, il a baissé d'un centième environ de sa valeur primitive et si, par une stérilisation physique ou chimique suffisante, on a mis la solution de lactose à l'abri des micro-organismes, on observe qu'à partir de ce moment la rotation demeure constante si la température du liquide n'a pas sensiblement varié.

Il semble donc que les solutions de lactose, même portées à l'ébullition, conservent un résidu de birotation qu'elles ne perdent qu'avec le temps.

Mon attention été appelée sur ce point par l'étude qui sera indiquée complètement au chapitre suivant des sérums mercuriels des différents laits dont je me suis occupé.

J'ai observé, en effet, que lorsqu'on préparait ces sérums par la méthode donnée page 14, mais en

(1) Denigès et E. Bonnans. Pouvoir rotatoire et pouvoir réducteur de la lactose. *Journ. de pharm. et de chimie*, 1^{er} et 15 avril 1888.

(2) Schmøger. Das specifische Drehungsvermögen des Milchzuckers. *Berichte der deutsche. Chem. ges*, 1888, p. 1922.

(3) Esbach. Dosage de la lactose, *loc. cit.*

doublant la dose d'oxyde mercurique, afin d'activer la coagulation et de pouvoir filtrer rapidement, on obtenait des liqueurs donnant au polarimètre une déviation constante dès les premiers instants et ne changeant nullement par le temps, même après des mois entiers.

Dans la pensée que l'acétate mercurique formé favorisait peut-être la disparition totale de la birotation j'ai fait les expériences suivantes :

100 grammes de lactose chimiquement pure, provenant de la lactose commerciale ayant subi six cristallisations, ont été dissous à l'aide de 200 cent. cubes d'eau bouillante dans un ballon de 250 cent. cubes de capacité ; la solution a été refroidie rapidement dans l'eau froide et le volume complété à 250 cent. cubes avec de l'eau stérilisée.

Quatre prises de cette solution, de chacune 50 cent. cubes et correspondant à 20 grammes de lactose, ont été mises dans 4 ballons jaugés de 100 cent. cubes.

Le 1^{er}, stérilisé à l'avance, a été finalement rempli avec de l'eau stérilisée ; les trois autres non stérilisés ont eu leur volume complété : le 2^e avec de l'eau distillée ordinaire ; le 3^e avec de l'eau distillée, et 1 gramme de phénol ; le 4^e avec de l'eau distillée 0^{cc}5 d'acide acétique et 1 gramme d'acétate de mercure.

Trois heures après la dissolution, les liquides 2, 3 et 4, ont été examinés dans un tube de 50 cent.,

au polarimètre Laurent, grand modèle à la température de 18° :

Nos des échantillons	Déviatiou en degrés saccharimétriques.	Déviatiou en degrés de circonférence.
—	—	—
2	242°6	52°57 cent.
3	242,7	52,60 »
4	242,7	52,60 »

au bout de quarante-huit heures on constatait les déviations suivantes, la température étant de 16-18° :

Nos des échantillons.	Déviatiou en degrés saccharimétriques.	Déviatiou en degrés de circonférence.
—	—	—
2	239°9	51°98 cent.
3	240,4	52,03 »
4	240,0	52,00 »

Après huit jours, le n° 2 était trouble et renfermait des ferments; après filtration, il a conservé une légère opalescence, la lecture a cependant pu être faite au tube de 20 cent. et rapportée dans le tableau suivant au tube de 50 cent.; l'échantillon n° 1, témoin, était resté intact; on a eu :

Nos des échantillons.	Déviatiou en degrés saccharimétriques.	Déviatiou en degrés de circonférence.
—	—	—
1	239°9	51°98
2	239,0	51,78
3	240,0	52,00
4	240,0	52,00

Au bout de vingt jours les échantillons 3 et 4 avaient conservé le même pouvoir rotatoire, les échantillons 1 et 2 étaient en pleine fermentation.

Il est aisé de voir que le degré de concentration des solutions est tel que la déviation lue coïncide avec le pouvoir rotatoire; si en effet dans la formule :

$$[\alpha]_D = \frac{\rho \cdot v}{pl.}$$

on fait $v = 100^{\text{cc}}$, $p = 20 \text{ gr.}$; $l = 5 \text{ dm.}$; il vient :

$$[\alpha]_D = \frac{\rho \times 100}{20 \times 5} = \rho$$

Il découle donc de ces expériences :

1° Que les sels de mercure et le phénol sont sans action sur le pouvoir rotatoire de la lactose ;

2° Qu'avec ou sans ces substances, ce pouvoir qui est environ de $52^{\circ}53$ au bout de quelques heures de solution et se maintient à peu près fixe plusieurs heures, correspond encore à une birotation faible et acquiert toujours au bout de 48 heures la valeur 52° , qu'il conserve ensuite indéfiniment ;

3° Que la lactose dans les laits possède son pouvoir rotatoire minimum fixe, puisque dès les premiers instants de la préparation des sérums mercuriels, ce pouvoir possède une valeur constante.

Par suite, la détermination des propriétés optiques vis-à-vis la lumière polarisée, pour les divers sucres isolés, a été faite de la manière suivante : cinq grammes de sucre pulvérisé et sec sont projetés

dans 40^{cc} d'eau bouillante et l'ébullition est maintenue pendant 3 minutes; au bout de ce temps, la solution est rapidement refroidie dans l'eau froide et son volume amené à 50^{cc} avec 0^{gr}50 d'acétate mercurique, 0^{cc}25 d'acide acétique, et quantité suffisante d'eau distillée. Le liquide filtré, s'il y a lieu, est examiné dans un tube de 50^{cm}, d'abord au bout de 3 heures, puis de 48 heures, enfin de 8 jours.

Les déviations ont été prises à des températures comprises entre 15° et 18°.

ORIGINE DES SUCRES EXAMINÉS	POUVOIRS ROTATOIRES		
	après 3 heures	après 2 jours	après 8 jours
Femme.....	52°55	52° 5	52°
Anesse.....	52,56	52,03	52,05
Jument.....	52,51	52,05	51,98
Vache	52,55	52,	51,97
Chèvre.....	52,54	52,03	52,
Brebis	52,58	51,98	51,98
Lactose type.....	52°53	52°	52°

L'identité de ces divers pouvoirs rotatoires est donc complète.

Pour tous ces sucres le pouvoir minimum est

atteint au bout de deux jours, et ensuite se maintient constant.

Le pouvoir rotatoire doit être fixé pour des températures comprises entre 15 et 18° à

$$[\alpha]_D = + 52^\circ \text{ pour la lactose hydratée.}$$

$$[\alpha]_D = + 54^\circ 74 \text{ pour la lactose anhydre.}$$

100 divisions saccharimétriques correspondant à 21°67 d'arc, déviation imprimée au plan de polarisation par une lame de quartz de 1 millimètre d'épaisseur, il en résulte qu'aux températures moyennes des laboratoires, un degré saccharimétrique correspondra pour une solution de lactose examinée dans un tube de 20 cent., après deux jours au moins de solution, à

$$\frac{200}{52 \times \frac{100}{21,67} \times \frac{2}{5}} = \frac{200 \times 21,67 \times 5}{52 \times 100 \times 2} = 2^s 084 \text{ de lactose par lit.}$$

$$\text{et à } \frac{200 \times 21,67 \times 5}{52 \times 100 \times 2} \times 0,95 = 1,98 \text{ de lactose anhydre.}$$

Ces coefficients, d'après ce qui a été dit précédemment et comme j'achèverai de le démontrer plus loin, sont ceux qu'on doit attribuer à la lactose dans les laits.

b. — Pouvoir réducteur.

Le pouvoir réducteur de la lactose est absolument fixe, et dès les premiers instants de la dissolution il acquiert une valeur immuable qu'il conserve indé-

finiment si l'on empêche l'action des ferments sur les solutions.

Il ne dépend nullement de la concentration ni de la liqueur de Fehling employée, ni de la solution de lactose, ainsi que nous l'avons montré avec M. Bonnans (1), d'accord en cela avec Soxhlet (2).

Il s'est cependant glissé dans notre mémoire une erreur de chiffre qu'il importe de rectifier. La liqueur de Fehling dont nous nous sommes servis pour nos recherches était réduite par 0^{sr}048 de sucre interverti, et non 0^{sr}049, comme une faute de copie sur notre cahier de laboratoire nous l'avait fait dire; il en résulte que 5 centigr. de sucre interverti correspondent :

à 7^{cs} 31 de lactose hydratée
ou 6^{cs} 93 de lactose anhydre

et non à 7^{cs} 15 et 6^{cs} 80 comme nous l'avions écrit.

En d'autres termes, lorsqu'on se servira d'une liqueur de Fehling de titre n en sucre interverti, ce titre deviendra

$n \times 1,462$ pour la lactose hydratée
ou $n \times 1,39$ pour la lactose anhydre.

Les essais qui suivent ont été faits avec une liqueur de Fehling préparée en mélangeant au moment du besoin 10 cent. cubes de chacune des liqueurs suivantes :

(1) *Loc. cit.*

(2) *Journ. für prakt. chem.*, Bd. 21, p. 227, 317.

1^{re} Liqueur.

Sulfate de cuivre cristallisé chimiquement pur.	34 ^{gr} 70
Acide sulfurique	3 ^{cc}
Eau dist. q. s. pour	1.000 ^{cc}

2^e Liqueur.

Sel de Seignette cristallisé, pur.	150 ^{gr}
--	-------------------

Dissoudre dans environ 1/2 litre d'eau à une douce chaleur et ajouter :

Lessive des savonniers.	300 ^{cc}
Laisser refroidir et ajouter : eau dist. q. s. p.	1.000 ^{cc}

On opère dans un ballon de verre de 150 c. cubes environ et fixé à un manche ; on porte à l'ébullition et on verse la liqueur réductrice par 4 ou 5 gouttes à la fois en rétablissant l'ébullition après chaque addition et pour cela, portant le ballon au-dessus de la flamme d'un brûleur Bunsen et non dans la flamme même, afin d'éviter les projections de liquide hors du vase.

Je me suis assuré par de nombreux essais que si la réduction par le sucre de lait est moins rapidement obtenue au début qu'avec le glucose, par exemple, une fois commencée elle s'achève aussi rapidement que dans le cas de ce dernier ; dans plusieurs séries d'expériences j'ai fait varier de 3 à 10 minutes la durée de la réduction sans changement sensible dans le volume de liqueur sucrée employé, mais à condition, dans tous les cas, de

ne pas interrompre l'ébullition plus de quelques secondes durant chaque addition de liquide réducteur.

La proportion de liqueur de Fehling employée correspondait exactement à 0^{sr} 050 de sucre interverti.

ORIGINE DES SUCRES EXAMINÉS	QUANTITÉS DE LIQUEUR SUCRÉE EMPLOYÉES	
	Solutions à 5 gr. de sucre par litre	Solutions à 10 gr. de sucre par litre
Femme	14 ^{cc} 60	7 ^{cc} 30
Anesse	14 50	7 30
Jument	14 60	7 25
Vache	14 60	7 30
Chèvre	14 55	7 35
Brebis	14 65	7 30
Lactose type (hydratée)	14 ^{cc} 60	7 ^{cc} 30

Les pouvoirs réducteurs de ces divers sucres sont donc rigoureusement identiques entre eux et à celui de la lactose hydratée pure prise comme étalon.

5° Dédoublément par hydratation des sucres obtenus.

Pour hydrater à l'aide des acides minéraux les sucres obtenus, je me suis servi de la méthode indiquée par M. Bourquelot, dans son travail sur la préparation du galactose (1).

(1) E. Bourquelot. *Journal de pharm. et de chim.*, 5^e série, t. XIII, p. 51.

50 cent. cubes de solution de sucre de lait cristallisé à 50 grammes et 75 grammes par litre ont été mis dans un ballon de 100^{cc} avec 1/2^{cc} d'acide sulfurique et le tout chauffé pendant 1 heure à l'autoclave à 106.-110°. Au bout de ce temps les liquides refroidis sont additionnés de 3^{cc} de sous-acétate de plomb et de quantité suffisante d'eau distillée pour faire 55^{cc}; on filtre et on examine au tube de 50^{cm}. Les liquides prennent une teinte à peine ambrée et se prêtent très bien à l'examen polarimétrique, même sans addition de sous-acétate de plomb.

Cela fait, une portion de ces liqueurs est étendue à 1/10 et examinée avec la liqueur de Fehling.

Le tableau suivant résume les résultats numériques obtenus :

ORIGINE DES SUCRES employés à la dose de 50 gr. de sucre cristal- lisé par litre et après 2 jours de solution.	DÉVIATION, en degrés sac- charimétriques, obser- vée dans un tube de 50 centimètres.		QUANTITÉ de solution au dixième employée pour réduire autant de liqueur de Fehling que 5 centig. de sucre interverti.	
	Avant hydratation	Après hydratation	Avant hydratation	Après hydratation
Femme	60°00	77°2	14 ^{cc} 60	9 ^{cc} 90
Anesse	60, 00	77, 3	14 50	10
Jument.....	60, 05	77°	14 60	10 10
Vache	60, 00	77, 4	14 60	9 95
Chèvre	60, 10	77, 5	14 55	9 9
Brebis.....	60, 00	77, 3	14 65	10
Lactose type.....	60°	77°5	14 ^{cc} 60	9 ^{cc} 95

Les solutions à 75 gr. par litre ont fourni des résultats du même ordre, ce qui prouve encore que par l'action hydratante des acides minéraux dilués, à une température de 106-110°, tous les sucres étudiés se comportent comme la lactose type, c'est-à-dire que leurs pouvoirs rotatoire et réducteur s'accroissent de près du tiers de leur valeur primitive ; il y a donc encore à ce point de vue identité complète entre tous ces sucres.

6° Coefficients de densité et de volume.

La détermination de ces constantes physiques présente de l'intérêt non seulement au point de vue de l'identification des lactoses, mais aussi pour déterminer la correction, dite du petit lait, dont il sera question dans la troisième partie de ce mémoire.

Le coefficient de densité d'une substance est, comme on le sait, l'augmentation de densité qu'éprouve un dissolvant par chaque gramme de cette substance dissous dans suffisamment de dissolvant pour faire un litre.

Le coefficient de volume est, en centimètres cubes ou fractions de centimètre cube, la place occupée dans une dissolution par 1 gramme de substance dissoute.

Ces deux quantités présentent entre elles une relation d'une extrême simplicité : prenons, en

effet, l'eau comme dissolvant et soit v le coefficient de volume ; lorsqu'on dissoudra 1 gramme de substance dans quantité suffisante d'eau pour faire 1 litre de solution, le volume de cette eau sera :

$$1.000^{\text{cc}} - v^{\text{cc}}$$

et le poids de la solution

$$(1.000 - v) \text{ gr. } + 1 \text{ gr.}$$

sa densité deviendra

$$\frac{1.000 - v + 1}{1.000}$$

et par rapport à celle de l'eau, se sera accrue de

$$\frac{1.000 - v + 1}{1.000} - 1 = \frac{1 - v}{1.000} = \text{coefficient de densité}$$

que j'appellerai d .

D'où

$$1 - v = 1.000 d$$

$$\text{et } v = 1 - 1.000 d$$

ce qui veut dire que le coefficient de volume, v , égale l'unité diminuée de 1.000 fois le coefficient de densité.

Esbach, dans son travail sur le dosage de la lactose, admet que ce dernier coefficient est constant et égal à 0 millième 395 pour la lactose anhydre.

D'un autre côté, Schmøger, sans avoir fait une

étude spéciale de cette quantité, a publié dans son Mémoire sur le pouvoir rotatoire du sucre de lait, un tableau d'ensemble où sont indiquées les densités des solutions de lactose, leur richesse centésimale et la rotation qu'elles impriment au plan de polarisation. Il est facile d'en déduire le coefficient de densité d'après la formule

$$d = \frac{\Delta - 1}{P}$$

dans laquelle Δ représente la densité de la solution et P le poids de la lactose qu'elle renferme par litre.

Or, on trouve, en utilisant les chiffres de Schmœger que d est variable avec la concentration et peut aller de 0,300 à 0,420 lorsque la concentration varie de 2 à 36 %.

Ces grandes différences m'ont paru anormales et j'ai tenu à examiner de près l'influence de la dilution : les expériences suivantes démontrent, au contraire, que le coefficient de densité est constant et voisin de 0 millième 390, c'est-à-dire très rapproché du chiffre d'Esbach.

1^{re} solution, à 20 grammes de lactose hydratée ou 19 grammes de lactose anhydre par litre

$$P = 19$$

$$\Delta = 1,0074$$

$$d = \frac{0,0074}{19} = 0 \text{ millième } 389$$

2° *solution*, à 50 grammes de lactose hydratée ou 47^{gr}50 de lactose anhydre par litre

$$P = 47,50$$

$$\Delta = 1,0186$$

$$d = \frac{0,0186}{47,50} = 0 \text{ millième } 391$$

3° *solution*, à 100 grammes de lactose hydratée ou 95 grammes de lactose anhydre par litre

$$P = 95$$

$$\Delta = 1,03685$$

$$d = \frac{0,03685}{95} = 0 \text{ millième } 388$$

4° *solution*, à 150 grammes de lactose hydratée ou 142^{gr}50 de lactose anhydre par litre

$$P = 142,50$$

$$\Delta = 1,0557$$

$$d = \frac{0,0557}{142,50} = 0 \text{ millième } 390$$

5° *solution*, sirupeuse, provenant des eaux-mères d'une solution de lactose saturée à l'ébullition et ayant cristallisé par refroidissement. Ces eaux-mères renferment 403 grammes par litre de lactose anhydre.

$$P = 403$$

$$\Delta = 1,1558$$

$$d = \frac{0,1558}{403} = 0 \text{ millième } 387$$

Le fait de la constance du coefficient de densité étant ainsi bien établi, j'ai déterminé ce coefficient

sur les divers sucres examinés, en opérant sur des substances renfermant % 10 grammes de lactose hydraté ou 9⁵/₁₀ de lactose anhydre.

ORIGINE DES SUCRES EXAMINÉS	DENSITÉ obtenue Δ	COEFFICIENT de densité, le millième étant pris pour unité	COEFFICIENT de volume, le c. c. étant pris pour unité
Femme	1,03710	0,391	0 ^{cc} 609
Anesse	1,03680	0,388	0 612
Jument	1,03690	0,389	0 611
Vache	1,03705	0,390	0 610
Chèvre	1,03720	0,392	0 608
Brebis	1,03670	0,387	0 613
Lactose type	1,03705	0,390	0 610

Ce tableau montre que les divers sucres étudiés ont même coefficient de densité et même coefficient de volume et qu'on peut considérer le premier comme égal à 0 millième 390 et le second égal à 0^{cc}610.

Ainsi, toutes les propriétés tant physiques que chimiques passées en revue dans les pages qui précèdent, démontrent d'une manière complète la parfaite identité de tous les principes sucrés que j'ai retirés des laits par cristallisation.

Par conséquent, tous ces sucres se réduisent en une seule et même substance, la lactose.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTAT DES LACTOSES DISSOUTES DANS LES LAITS

§ 1. *Technique employée.*

Bien que nous venions de mettre hors de doute que la matière sucrée *retirée* des laits soit une seule et même substance, on est en droit de se demander, vu les anomalies indiquées dans notre introduction et présentées par les laits de femme et d'ânesse, si cette matière sucrée telle qu'elle *existe en dissolution dans le lait* se trouve sous une forme unique et si l'unification des propriétés des diverses lactoses n'est pas due au phénomène physique de la cristallisation.

Il convient donc d'étudier d'une manière précise les sérums des différents laits examinés, pour voir si en dehors des laits signalés il n'en existe pas d'autres présentant certaines anomalies; de déterminer exactement le sens et la grandeur de ces anomalies et enfin de tâcher d'en donner une explication exacte.

J'examinerai successivement, dans ce qui va suivre, les sérums de laits de femme, d'ânesse, de jument, de vache, de chèvre, de brebis et aussi

de chienne dont j'ai pu me procurer de petites quantités.

La technique suivie dans cette étude a été la suivante : tout d'abord, pour obtenir assez rapidement les sérums de façon à faire l'examen de leurs propriétés optiques et réductrices dès les premiers instants de leur préparation, la dose d'oxyde de mercure, ajoutée aux laits, a été portée à 10 % et celle d'acide acétique à 1 %; aussitôt après filtration, le liquide a été divisé en deux parts : l'une pour étudier l'influence du temps sur les propriétés optiques et réductrices de ce liquide; l'autre, pour son examen immédiat.

Cette dernière était regardée de suite au saccharimètre Laurent dans un tube de 50 cent.; puis on en prélevait 10^{cc}, qu'on étendait à 100^{cc}, avec 2^{cc} d'une solution saturée de carbonate de soude et suffisamment d'eau distillée, on filtrait et on examinait le liquide clair avec la liqueur de Fehling.

100^{cc} de ce même sérum étaient traités par un courant d'hydrogène sulfuré; après précipitation du mercure à l'état de sulfure et réduction de la liqueur à 60 ou 70^{cc} pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, on filtrait, lavait, laissait refroidir et finalement on complétait le volume à 100^{cc} avec de l'eau distillée.

Le sérum, ainsi débarrassé de mercure, était examiné au saccharimètre et à la liqueur de Fehling comme il vient d'être indiqué pour le sérum mercuriel lui-même.

On en prélevait alors d'une part 50^{cc}, d'une autre part 10^{cc} qu'on traitait comme suit :

Les 50^{cc} acidulés par 1/2^{cc} d'acide sulfurique ou 1^{cc} d'acide chlorhydrique, étaient chauffés à l'autoclave de Chamberland, à 106°-110°, pendant une heure, en même temps que 50^{cc} d'une solution témoin de lactose pure, additionnée de la même proportion d'acide et de même pouvoir réducteur que le sérum examiné. Au bout de ce temps, les sérums de lait, toujours un peu brunâtres et les solutions de lactose pure, à peine colorées, étaient refroidis, additionnés de 3^{cc} de sous-acétate de plomb et de quantité suffisante d'eau distillée pour obtenir 55^{cc}.

Après filtration, les liquides étaient regardés au saccharimètre dans des tubes de 20 centimètres, la lecture dans les tubes de 50 centimètres, pour les sérums ainsi traités, étant souvent difficile.

Enfin les 10^{cc} étaient évaporés dans une capsule de platine à fond plat, à l'étuve d'eau bouillante pendant 12 heures; l'extrait sec ainsi obtenu incinéré au rouge sombre fournissait les sels minéraux.

Avant d'entrer dans le détail des résultats numériques auxquels je suis arrivé, il est nécessaire de fixer un point important qui se relie à la détermination de cet extrait, je veux parler de l'état de la lactose dans le résidu sec des laits.

§ 2. *Etat de la lactose dans l'extrait sec des laits.*

La lactose cristallisée, qui se dépose de ses solutions sursaturées, répond comme on le sait à la formule $C^{12} H^{22} O^{11} + H^2O$, elle est par conséquent hydratée et, sous cette forme, ne perd son eau de cristallisation que vers 130° et demeure inaltérée à la température de 100° maintenue même pendant 24 heures.

Dans plus de vingt essais, où j'ai fait varier la proportion de lactose hydratée de $0^{sr}05$ à 5 grammes, j'ai trouvé qu'après 24 heures de chauffe, soit au bain marie, soit à l'étuve d'eau bouillante, la perte de poids dans des capsules de platine à large surface, était nulle lorsque le sucre était en cristaux, et n'atteignait pas 0,2 p. $\%$, quand ce sucre était très finement pulvérisé.

Or, on a cru pendant longtemps, en se basant sur ces faits, que lorsqu'on évaporait une solution de lactose, telle que le lait par exemple, en ne dépassant pas la température de 100° , le résidu devait renfermer la lactose sous la forme hydratée $C^{12} H^{22} O^{11} + H^2O$.

En réalité il n'en est rien, au moins en ce qui concerne les solutions aqueuses pures de lactose.

Le fait a déjà été signalé par Hesse, par Esbach (1), qui n'a pas donné de chiffres à l'appui, et par Erdmann et Schmoeger; vu l'intérêt de la

(1) Dosage de la lactose, *loc. cit.*, p. 20.

question, je crois devoir indiquer ici les expériences que j'ai faites à ce sujet.

J'ai opéré sur des poids de lactose hydratée variant de 0^{gr}200 à 2 grammes et dissous dans 10^{cc} d'eau. Les solutions ont été évaporées dans des capsules de platine à fond plat pendant 12 heures à l'étuve d'eau bouillante.

POIDS de lactose dissoute dans 10 ^{cc} d'eau	POIDS du résidu après 12 h. d'étuve	PERTE D'EAU p. % de lactose hydratée
0 ^{gr} 200	0 ^{gr} 0100	5,00
0 400	0 0201	5,01
0 600	0 0300	5,01
0 800	0 0399	4,98
1 000	0 0495	4,95
1 500	0 0751	5,00
2 000	0 9980	4,99

La théorie indiquant une perte de 50 % d'eau pour que la lactose hydratée passe à l'état anhydre on voit, d'après le tableau, qu'en évaporant dix centimètres cubes de solutions de sucre de lait dont le titre varie de 20 à 200 grammes par litre, le résidu est toujours constitué par de la lactose anhydre ; du reste, ce résidu chauffé à 130° ne perd plus de poids.

Ces résultats sont évidemment applicables aux sérums débarrassés de mercure, qu'on peut considérer à peu près comme des solutions aqueuses de lactose, mais le sont-ils aux laits eux-mêmes ?

Schmøger a essayé de résoudre la question en appliquant une propriété curieuse de la lactose anhydre.

Lorsqu'on dissout la lactose hydratée dans l'eau froide, on constate que le pouvoir rotatoire diminue rapidement avec le temps pour acquérir une valeur limite fixe ; c'est le phénomène dit de la *birotation*.

Si l'on fait la même opération avec de la lactose anhydre, obtenue par évaporation à 100° de la lactose en solution aqueuse (1), on observe inversement que le pouvoir rotatoire augmente par le temps et finit par se fixer à une valeur limite, très voisine de la précédente : Schmøger a désigné ce fait sous le nom de phénomène de l'*hémirotation*.

Le rapport des deux rotations dans la birotation est 8 : 5, dans l'hémirotation ce rapport est l'inverse, c'est-à-dire 5 : 8.

Il semblerait donc que si le résidu de l'évaporation du lait dissous dans l'eau froide présente après élimination des matières albuminoïdes le phénomène d'hémirotation, c'est que la lactose contenue dans ce résidu est anhydre, et qu'au contraire elle est hydratée si l'on constate de la birotation.

(1) La lactose anhydre obtenue par dessiccation à 130° de la lactose, présente aussi le phénomène de birotation.

Or, en évaporant à siccité 10° de lait en présence de 15 grammes de sable de mer, Schmøeger a constamment trouvé que le résidu repris par l'eau froide donnait une solution qui, précipitée par l'acétate de plomb et filtrée, présentait toujours une faible birotation.

A priori, on croirait pouvoir déduire de là que dans l'extrait sec du lait la lactose est partiellement anhydre, partiellement hydratée; les expériences ultérieures de Schmøeger montrent que cette conclusion n'est pas permise.

En effectuant une expérience de contrôle consistant à évaporer à 100°, 10^{cc} d'une solution connue de lactose hydratée, en présence de 15 gr. de sable de mer, puis reprenant le résidu par l'eau, cet auteur a observé encore une birotation faible et cependant la pesée faite après évaporation, dans la première partie de l'expérience, indique que la lactose témoin a perdu 5 % de son poids et se trouve par conséquent anhydre dans le résidu sec.

Depuis, du reste, le même auteur a signalé (1) que toutes les fois qu'on évapore rapidement à sec au bain-marie une solution de 2 à 6 gr. de lactose, le résidu présente une hémirotation et la conserve pendant 12 heures au moins. *Mais lorsqu'on évapore au plus 7^{cc} d'une solution à 10 % et a fortiori moins, dans une capsule de platine, le résidu présente une birotation faible; dans les deux cas on a*

(1) Baricht der deutsch. chem. ges., t. XXV, p. 1452 et suiv.

affaire à une lactose anhydre et différente, sans qu'on puisse donner de ces faits une explication suffisante.

Ces diverses expériences ne résolvent pas complètement le problème : si elles semblent, de prime abord, donner une grande probabilité à l'opinion que la lactose est anhydre dans l'extrait sec des laits, il n'en est pas moins vrai qu'on pourrait attribuer aussi la faible birotation trouvée à un mélange de lactose anhydre (à hémirotation) et de lactose hydratée et que la présence dans la solution de l'extrait, de substances albuminoïdes, non entièrement précipitées par les sels de plomb, peut fausser les indications polarimétriques et rendre les conclusions incertaines.

J'ai pensé que des essais synthétiques directs permettraient mieux de trancher la question et dans ce but j'ai fait les expériences qui vont être indiquées :

10^{cc} de lait de vache ont été portés au bain-marie bouillant et, au bout de cinq minutes, additionnés de 2 gouttes d'acide acétique; après agitation on chauffe à l'étuve d'eau bouillante pendant 12 heures. Le résidu laissé par évaporation est de 1^{gr}3190.

Un essai identique a été fait sur le même lait additionné de 0^{gr}50 de lactose hydratée; le résidu trouvé pesait cette fois 1^{gr}7938. La différence, $1,7938 - 1,3190 = 0,4748$, correspond à la lactose ajoutée qui a perdu ainsi 5,04 % de son poids et est devenue anhydre.

0^{gr}50 de la même lactose dissous dans 10^{cc} d'eau

et évaporée comme précédemment, ont laissé 0^{sr}475 de résidu sec, soit une perte de 5 %.

Des expériences du même ordre, pratiquées avec des laits très riches en caséine, comme le lait de brebis, ou très pauvres en albuminoïdes, comme le lait de femme, additionnés pour 10^{cc} de quantités de lactose hydratée variant de 0^{sr}50 à 1 gramme ont toujours montré que cette lactose perdait, comme en solution aqueuse, 5 % environ de son poids par évaporation du lait et était par conséquent transformée en lactose anhydre sans que les éléments de ces laits eussent aucune influence sur cette transformation. Il est donc rationnel d'admettre que la lactose préexistant dans le lait se comporte d'une manière analogue et se retrouve anhydre dans l'extrait sec.

§ 3. *Etat de la lactose dans les sérums.*

J'ai fait à ce sujet, depuis quatre ans, de fort nombreuses expériences, toutes très concordantes; aussi ai-je cru suffisant, à propos de chaque lait, de me borner à citer les résultats obtenus dans trois échantillons différents. Dans tous les cas les rotations ont été ramenées au tube de 20 centimètres (1).

A. *Sérums de laits de femme.*

Les sérums mercuriels des trois échantillons cités ont donné aussitôt après leur préparation les rotations suivantes : 36°60; 33°45; 29°20.

(1) Les degrés indiqués sont des degrés saccharimétriques.

Après 8 jours : 32°55; 33°50; 29°20.

Après 3 mois : 32°50; 33°50; 29°25.

Après 6 mois : 32°55; 33°50; 29°20.

Après 1 an et 2 mois l'échantillon qui marquait 33°45 au commencement de l'expérience, marquait encore 33°40.

Pour le premier échantillon, 9^{cc}6 de sérum mercuriel étendu à 1/10 correspondaient comme puissance réductrice à 68^{mg} de lactose anhydre.

Pour le second, il a fallu employer 8^{cc}9 pour arriver au même résultat.

Pour le troisième, 10^{cc}45.

Le tableau suivant résume les expériences pratiquées avec les sérums débarrassés de mercure et avec des solutions de lactose pure de même pouvoir réducteur que chacun des sérums examinés.

SÉRUMS DE LAITS DE FEMME	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Lactose type	Sérum	Lactose type	Sérum	Lactose type
Rotation	32° 55	36° 65	33° 40	39° 05	29° 10	33° 35
Réduction par sérum à 1/10.	9 ^{cc} 5	9 ^{cc} 5	8 ^{cc} 8	8 ^{cc} 8	10 ^{cc} 3	10 ^{cc} 2
Rotation après hydratation (corrigée)	47° 30	47° 20	50° 20	50° 25	42° 90	42° 80
Réduction après hydratation par sérum à 1/10 (corrigée)	6 ^{cc} 5	6 ^{cc} 5	6 ^{cc}	6 ^{cc} 05	7 ^{cc} 10	7 ^{cc} 05
Extrait sec par litre	81 ^{gr} 10	72 ^{gr} 60	86 ^{gr} 70	77 ^{gr} 30	75 ^{gr} 15	66 ^{gr}
Cendres par litre	2	0	1 90	0	2 05	0

Dans ce tableau et dans ceux qui suivent, la réduction est indiquée par la proportion du sérum à 1/10 réduisant autant de liqueur de Fehling que 68^{ms} de lactose anhydre pure.

On voit, par les chiffres donnés : 1° que la rotation imprimée au plan de polarisation est plus faible pour les sérums de laits de femme que pour des solutions de lactose pure de même pouvoir réducteur que ces sérums; 2° qu'après hydratation à l'autoclave par les acides minéraux, les nouvelles rotations deviennent égales pour les sérums et les solutions témoins et que leur pouvoir réducteur a augmenté, mais d'une quantité identique.

On voit aussi que les sérums mercuriels acquièrent, dès les premiers instants de leur préparation, des pouvoirs rotatoire et réducteur immuables et égaux à ceux que présentent les sérums débarrassés de mercure.

B. Sérums de laits d'ânesse.

Trois sérums mercuriels ont donné aussitôt après leur préparation les rotations 36°; 36°8; 35°75 et après 3 mois 35°9; 36°85; 35°70.

La quantité de ces sérums mercuriels étendus à 1/10, réduisant autant de liqueur de Fehling que 68 milligrammes de lactose, étaient pour le premier échantillon 10^{cc}4; pour le deuxième 10^{cc}15; pour le troisième 10^{cc}2.

Les expériences pratiquées avec les sérums débar-

rassés de mercure sont relatés dans le tableau ci-joint :

SÉRUMS DE LAITS D'ÂNESSE	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Lactose type	Sérum	Lactose type	Sérum	Lactose type
Rotation	36°	33° 70	36° 70	34° 70	35° 70	33° 95
Réduction	10 ^{cc} 2	10 ^{cc} 2	9 ^{cc} 9	9 ^{cc} 85	10 ^{cc} 1	10 ^{cc} 2
Rotation après hydratation.	43° 4	43° 5	44° 7	44° 6	43° 70	43° 75
Réduction après hydratation	7 ^{cc}	7 ^{cc}	6 ^{cc} 8	6 ^{cc} 7	6 ^{cc} 9	6 ^{cc} 85
Extrait sec par litre.....	73 ^{gr} 70	66 ^{gr} 70	73 ^{gr} 80	68 ^{gr} 70	74 ^{gr} 10	67 ^{gr} 20
Cendres par litre	2 80	0	3 10	0	3	0

Ce tableau montre que la rotation est plus forte pour les sérums de laits d'ânesse que pour les solutions de lactose de même puissance réductrice ; qu'après hydratation à l'autoclave, ces rotations augmentent et s'égalisent pour les sérums et leurs témoins ; quant aux pouvoirs réducteurs, ils augmentent aussi mais restent égaux.

Les résultats fournis par les sérums avec ou sans mercure sont identiques.

C. Sérums de laits de jument.

Trois sérums mercuriels ont donné aussitôt après leur préparation les rotations : 41° 2 ; 35° 05 ; 37° 8 ; après trois mois et 11 jours, 41° ; 35° 10 ; 37° 7. La

quantité de ces sérums mercuriels étendus à 1/10, réduisant autant de liqueur de Fehling que 68 milligrammes de lactose, étaient pour le premier échantillon 8^{cc} 6; pour le second 10^{cc}; pour le troisième 9^{cc} 2.

Les sérums débarrassés de mercure ont fourni les résultats suivants :

SÉRUMS DE LAITS DE JUMENTS	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin
Rotation	41° 1	40° 4	35°	34° 95	37° 8	37° 8
Réduction	8 ^{cc} 5	8 ^{cc} 5	9 ^{cc} 85	9 ^{cc} 9	9 ^{cc} 1	9 ^{cc}
Rotation après hydratation..	52°	52° 1	45° 1	45°	48° 6	48° 5
Réduction après hydratation	5 ^{cc} 8	5 ^{cc} 85	6 ^{cc} 7	6 ^{cc} 7	6 ^{cc} 2	6 ^{cc} 25
Extrait sec par litre.....	85 ^{gr} 80	80 ^{gr}	74 ^{gr} 80	69 ^{gr} 30	80 ^{gr}	74 ^{gr} 80
Cendres par litre	2 80	0	3	0	2 90	0

Les sérums de laits de jument possèdent donc un pouvoir rotatoire presque identique à celui d'une solution de lactose de même puissance réductrice. Le plus souvent il est cependant légèrement inférieur à ce dernier. Du reste le lait de jument est le lait variable par excellence. J'en ai trouvé ne renfermant que 34 grammes de lactose par litre, bien que généralement cette dose dépasse 60 grammes; certains manquent presque complètement de beurre. Malgré cette extrême variabilité, les quantités de

sucres de lait calculées avec les coefficients habituels, soit par les méthodes optiques, soit en se servant de la liqueur de Fehling, sont presque toujours concordantes, cette dernière méthode donnant toutefois des chiffres un peu plus faibles.

Après hydratation à l'autoclave, les deux méthodes sont tout à fait concordantes.

D. Sérums de laits de vache, de chèvre et de brebis.

Les sérums de ces trois laits présentent entre eux et avec les solutions de lactose type, l'analogie la plus complète. Disons tout d'abord que, comme pour les laits précédemment étudiés, les sérums mercuriels se conservent pendant très longtemps avec le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur qu'ils possèdent au début de leur préparation. Les trois tableaux qui suivent se rapportent aux sérums privés de mercure.

SÉRUMS DE LAITS DE VACHE	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin
Rotation	24° 10	24° 05	23° 7	23° 5	23° 1	25°
Réduction	14 ^{cc} 35	14 ^{cc} 3	14 ^{cc} 7	14 ^{cc} 6	13 ^{cc} 5	13 ^{cc} 6
Rotation après hydratation..	30° 8	31°	30° 3	30° 10	32° 1	32° 1
Réduction après hydratation	9 ^{cc} 7	9 ^{cc} 75	10 ^{cc} 1	10 ^{cc}	9 ^{cc} 3	9 ^{cc} 4
Extrait sec par litre.....	54 ^{gr} 40	47 ^{gr} 60	53 ^{gr} 40	46 ^{gr} 50	57 ^{gr} 30	50 ^{gr}
Cendres par litre	5	0	4 80	0	5 40	0

SÉRUMS DE LAITS DE CHÈVRE	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin
Rotation	21° 8	22°	23° 2	23° 1	23° 7	23° 8
Réduction	15 ^{cc} 5	15 ^{cc} 6	14 ^{cc} 9	14 ^{cc} 8	14 ^{cc} 4	14 ^{cc} 45
Rotation après hydratation.	28° 2	28° 3	29° 7	29° 6	30° 5	30° 4
Réduction après hydratation	10 ^{cc} 8	10 ^{cc} 7	10 ^{cc} 1	10 ^{cc} 2	9 ^{cc} 9	9 ^{cc} 9
Extrait sec par litre.....	51gr 10	43gr 60	54gr	45gr 70	54gr 80	47gr 10
Cendres par litre	5 50	0	6	0	5 9	0

SÉRUMS DE LAITS DE BREBIS	ÉCHANTILLON 1		ÉCHANTILLON 2		ÉCHANTILLON 3	
	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin	Sérum	Témoin
Rotation	22° 3	22° 5	24° 1	24°	23°	23° 1
Réduction	15 ^{cc} 2	15 ^{cc} 3	14 ^{cc} 15	14 ^{cc} 3	14 ^{cc} 7	14 ^{cc} 8
Rotation après hydratation..	28° 8	28° 75	30° 7	30° 8	29° 5	29° 4
Réduction après hydratation	10 ^{cc} 5	10 ^{cc} 4	9 ^{cc} 9	9 ^{cc} 8	10 ^{cc} 25	10 ^{cc} 2
Extrait sec par litre.....	54gr 10	44gr 5	56gr 05	47gr 50	55gr 10	45gr 70
Cendres par litre	7 60	0	7 05	0	7 90	0

E. Sérums de laits de chienne.

Je n'ai pu me procurer que de petites quantités de ce lait et n'en ai eu en tout que 3 échantillons.

Dans les deux premiers j'ai déterminé la rotation et ai trouvé qu'elle était un peu inférieure à celle

d'une solution de lactose de même puissance réductrice ; dans le troisième j'ai pu non seulement vérifier le même fait, mais aussi constater qu'après hydratation à l'autoclave, à l'aide des acides minéraux dilués, ce sérum se comportait comme la solution de lactose témoin.

Le lait de chienne se rapprocherait donc ainsi du lait de femme ; je me propose, d'ailleurs, de reprendre plus tard l'étude comparative de ces laits au point de vue de leur sucre, ce que le défaut de matériaux en quantité suffisante m'a empêché de tenter jusqu'ici.

.
On peut remarquer que dans tous les sérums étudiés, le pouvoir réducteur se comporte dans toutes ses variations comme celui d'une solution de lactose pure ; que le pouvoir rotatoire des sérums de lait de vache, de chèvre et de brebis est identique, avant comme après hydratation, à celui de cette solution de lactose ; que ce pouvoir rotatoire, enfin, est moindre, avant hydratation, dans les sérums de lait de femme et de chienne, plus fort dans les sérums de lait d'ânesse et de jument, que celui de la lactose témoin, mais que les propriétés optiques deviennent identiques après hydratation.

Tout se passe, en effet, comme si les laits de femme et de chienne contenaient à côté de la lactose ordinaire une substance lévogyre, et les laits d'ânesse et de jument une substance dextrogyre, substances toutes les deux sans action réductrice et

dont l'activité optique disparaîtrait par l'action des acides dilués à 106°-110.

J'ai pensé apporter un argument décisif à cette manière d'interpréter les faits que nous venons de voir, en appliquant l'observation suivante :

On constate, lorsqu'on extrait les lactoses des divers laits étudiés, que ces sucres se purifient facilement par cristallisation, de telle sorte qu'après six de ces opérations successives, les lactoses de femme et d'ânesse, qui présentent en solution dans les sérums les anomalies les plus fortes, deviennent identiques à la lactose type.

Il faut donc, s'il se trouve à côté de la lactose une substance étrangère dans le sérum de ces laits, que cette substance s'accumule dans les eaux-mères de cristallisation.

Tous mes efforts pour séparer cette substance du liquide sirupeux qui la renferme n'ont pu aboutir jusqu'ici, mais il m'a été possible d'étudier ce liquide au point de vue optique et réducteur, et j'ai pu voir que les propriétés de la substance étrangère étaient pour ainsi dire exaltées dans ce résidu.

A ce propos, je signale ici les expériences que j'ai faites sur des sérums de lait de femme et d'ânesse débarrassés de mercure.

50 cent. cubes de ces sérums sont évaporés au bain-marie jusqu'à réduction du volume primitif à 10 cent. cubes. Après 12 heures d'abandon à l'air sec, la lactose cristallise. Les eaux-mères sont séparées des cristaux à l'aide d'un peu d'eau de lavage et on

amène leur volume à 50 cent. cubes avec de l'eau distillée.

Les cristaux sont dissous dans l'eau bouillante et leur volume complété à 50 cent. cubes avec de l'eau distillée. Au bout de 48 heures on détermine le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur de ces deux solutions, puis on les mélange à volumes égaux et on retrouve sur le nouveau liquide la même rotation et la même puissance réductrice que sur le

	SÉRUMS de laits de femme		SÉRUMS de laits d'ânesse	
	I	II	I	II
Rotation du sérum.....	32° 1	29° 8	36°	36° 6
Réduction du sérum.....	73gr 91	66gr 02	68gr	67gr 80
Coefficient saccharimétrique du sérum....	2, 30	2, 22	1, 88	1, 86
Rotation des cristaux.....	26° 72	12° 9	25° 60	20° 1
Réduction des cristaux.....	56gr 66	26gr 77	49gr 90	39gr 08
Coefficient saccharimétrique des cristaux.	2, 12	2, 07	1, 95	1, 94
Rotation des eaux-mères	5° 40	16° 80	10° 45	16° 4
Réduction des eaux-mères.....	17gr 20	39gr 30	18gr 01	28gr 72
Coefficient saccharimétr. des eaux-mères.	3, 18	2, 34	1, 71	1, 75
Rotation du mélange.....	32° <u>2</u>	29° 9 <u>2</u>	36° 1 <u>2</u>	36° 4 <u>2</u>
Réduction du mélange.....	73gr 85 <u>2</u>	66gr 10 <u>2</u>	68gr <u>2</u>	67gr 60 <u>2</u>
Coefficient saccharimétrique du mélange.	2, 30	2, 21	1, 88	1, 865

sérum primitif étendu à moitié, ce qui indique que *les manipulations auxquelles a été soumis ce sérum n'ont en rien modifié ses propriétés primitives.* Dans le tableau précédent, les rotations correspondent au tube de 20 centimètres ; les réductions sont exprimées en grammes de lactose anhydre par litre. Le coefficient saccharimétrique est le rapport de cette quantité à la rotation.

Ces expériences me semblent tout à fait concluantes pour affirmer la présence, dans le lait de femme, d'une substance lévogyre et dans celui d'ânesse celle d'une substance dextrogyre, autres que la lactose et inactives sur la liqueur de Fehling.

Si, en effet, les anomalies optiques présentées par ces sérums étaient dues à une modification isomérique de la lactose, on devrait trouver un coefficient saccharimétrique constant avec le sérum, les cristaux qu'on en retire et leurs eaux-mères, puisque en réunissant les solutions des cristaux et des eaux-mères, on reproduit le sérum primitif avec toutes ses propriétés.

On observe, au contraire, que l'anomalie optique est en quelque sorte exaltée dans les eaux-mères, atténuée au contraire avec les cristaux, car le fait de la cristallisation a pour résultat d'épurer ces derniers de l'impureté qui les accompagne et qui, plus soluble que la lactose, se concentre dans le résidu sirupeux.

L'étude du sérum de lait de jument, effectuée par la même méthode, montre, quoique à un degré beau-

coup moins prononcé, que ce lait renferme souvent un principe dextrogyre, comme le lait d'ânesse.

Au contraire, la cristallisation fractionnée est impuissante à mettre en évidence de telles substances dans les sérums des laits de vache, de chèvre et de brebis.

Il est même possible d'aller plus loin et de se faire une idée approchée de la dose des substances actives, autres que la lactose, existant dans les sérums des laits de vache et d'ânesse.

Lorsque de l'extrait sec des sérums des différents laits on retranche la somme cendres + lactose anhydre, on trouve toujours une différence positive, mais bien plus forte pour les sérums de femme et d'ânesse que pour les autres laits.

Les documents relatifs à ces différences se trouvent dans les tableaux des pages 44, 46, 47, 48, 49, résumant les essais effectués sur les divers sérums.

Nous trouvons ainsi pour le poids des corps non dosés, par litre de sérum :

Sérums de lait de femme :	6 ^{gr} 50 ; 7 ^{gr} 50 ; 7 ^{gr} 10.
» » d'ânesse :	4 20 ; 4 ; 3 90.
» » de jument :	3 ; 2 20 ; 2 30.
» » de vache :	1 80 ; 2 10 ; 1 90.
» » de chèvre :	2 ; 2 30 ; 1 80.
» » de brebis :	2 ; 1 50 ; 1 50.

En admettant comme voisine de 2 grammes la quantité de principes actifs, azotés ou non, existant

en plus des principes qu'on dose ordinairement dans les laits, nous voyons que l'extractif non dosé dépasse d'environ 5 grammes ce chiffre moyen pour le sérum de lait de femme; d'environ 2 grammes pour le sérum de lait d'ânesse, et en moyenne de 0^{gr}50 pour le sérum de lait de jument.

Ces différences s'accordent très bien avec la présence dans ces laits des substances optiquement actives dont il a été parlé plus haut.

Ainsi pour résumer les conclusions qui se dégagent de la seconde partie de ce mémoire nous dirons :

1° Que, cristallisée ou dissoute dans son dissolvant naturel, la matière sucrée des différents laits est une seule et même lactose ;

2° Que dans les laits de femme, d'ânesse, de jument et probablement de chienne, elle est accompagnée d'une substance lévogyre dans les laits de femme et de chienne, dextrogyre dans les deux autres laits ; la substance dextrogyre étant à la dose probable d'environ 2 grammes par litre pour le lait d'ânesse, et le corps lévogyre à la dose de 5 grammes pour le lait de femme.

Ces substances sont inactives sur la liqueur de Fehling ; elles ne sont pas précipitables par les réactifs généraux des albuminoïdes et ne paraissent pas de nature azotée.

J'ai effectué en effet le dosage de l'azote sur le résidu de 20 cent. cubes des sérums des laits exa-

minés ; j'ai ainsi trouvé en ramenant les résultats au litre de sérum :

	N° 1		N° 2
Sérums de vache . . .	0 ^{gr} 135 d'azote		0 ^{gr} 192 d'azote
» de chèvre . . .	0 235 »		0 201 »
» de brebis . . .	0 193 »		0 272 »
» de femme . . .	0 126 »		0 280 »
» d'ânesse . . .	0 203 »		0 172 »
» de jument . . .	0 287 »		0 204 »

Il n'y a donc aucun rapprochement à établir entre les doses d'azote trouvées, d'ailleurs très faibles, et la présence des substances signalées.

Avec l'hypothèse d'Esbach sur l'isomérisie optique des lactoses selon les laits, il fallait supposer autant de lactoses diverses qu'on trouvait de coefficients saccharimétriques différents. La présence, à dose variable, des corps actifs que j'ai signalés, donne une explication très simple de la variation de ces coefficients suivant les laits.

TROISIEME PARTIE

DOSAGE DE LA LACTOSE DANS LES LAITS

Puisque le pouvoir réducteur des laits normaux est uniquement dû à la lactose qu'ils renferment, alors que le pouvoir rotatoire de certains de ces laits est produit à la fois par ce sucre et par d'autres substances, actives sur la lumière polarisée, il en résulte que le procédé le plus général pour doser la matière sucrée des laits consistera à se servir de la liqueur de Fehling qu'on titrera avec une solution étalon de lactose.

Cependant il peut être souvent utile d'examiner aussi les propriétés optiques des laits, notamment lorsqu'il s'agit de déceler les falsifications du lait de vache par du glucose ou de la saccharose.

Qu'on utilise les propriétés optiques ou réductrices, le dosage rigoureux de la lactose nécessite la séparation complète des substances opacifiantes ou actives sur la lumière polarisée, c'est-à-dire du beurre, du phosphate de chaux et des matières albuminoïdes.

La coagulation de ces dernières entraînant toujours mécaniquement la précipitation des deux autres principes, presque tous les procédés reviennent à insolubiliser les albuminoïdes du lait.

Depuis longtemps, on a essayé d'arriver à ce résultat par les sels de plomb, notamment le sous-acétate, dont l'emploi pour la clarification des liquides sucrés est si généralisé; on s'est aussi servi, dans le même but, de l'acétate mercurique.

En ce qui concerne le sous-acétate de plomb, il est aisé de constater, en faisant le dosage comparatif pour le lait de vache, avec le polarimètre, ou avec le même sérum et la liqueur cupropotassique, qu'on obtient des chiffres toujours moindres dans le premier cas que dans le second, sans que d'ailleurs la différence entre les deux dosages soit constante, car elle peut varier de 2 à 5 grammes par litre de lait.

Cette différence provient de ce que le sérum plombique retient des albuminoïdes; on le démontre en ajoutant de l'acétate mercurique à ce sérum; on obtient un précipité albumineux plus ou moins abondant et, après filtration, en tenant compte de la dilution apportée par le réactif, on constate que la déviation dextrogyre a augmenté souvent de 2 degrés saccharimétriques, et que les résultats analytiques donnés par la méthode optique et par celle de réduction sont devenus tout à fait concordants.

Ces faits ont été signalés par M. Roux qui s'est

basé sur des documents inédits que je lui ai communiqués et sur des vérifications personnelles (1).

Monsieur Grimbert (2), dans une communication à la Société de pharmacie de Paris, arrive aux mêmes résultats.

Quant à l'acétate mercurique, s'il a, lui, l'avantage de précipiter entièrement les matières protéiques, il a l'inconvénient de fournir un sérum mercuriel qui, d'une part, attaque les garnitures métalliques de cuivre et par conséquent ne peut être examiné que dans un tube doublé intérieurement de verre, et qui, d'autre part, ne se prête à l'examen rigoureux par la liqueur de Fehling qu'après l'élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré; ce qui, dans la pratique, est une assez grosse complication.

J'ai trouvé qu'on évitait les inconvénients résultant de l'emploi des réactifs précités en ayant recours à l'acide métaphosphorique, ou mieux, à cause de la plus facile conservation des solutions, au métaphosphate de soude, qu'on met au moment du besoin en présence d'un acide.

Ce réactif est préparé en chauffant dans une capsule de platine du phosphate sodico-ammonique, d'abord avec précaution, pour enlever l'eau de cristallisation, puis fortement au chalumeau à gaz, jusqu'à fusion ignée tranquille, sans dégagement de

(1) J. Roux. Etude sur les meilleurs procédés d'analyse du lait, p. 36 et 37. Thèse de médecine, Bordeaux, 1890.

(2) Société de pharmacie de Paris; séance du 1^{er} juin 1892.

bulles gazeuses; on coule en fragments de petites dimensions sur une plaque de tôle légèrement chauffée, et quand ils sont à peu près refroidis, on les enferme dans des flacons bien bouchés.

Il est préférable de préparer le métaphosphate comme il vient d'être dit que d'employer le produit du commerce, toujours accompagné d'une forte dose d'orthophosphate, inactif dans le cas qui nous occupe. Si toutefois on voulait s'en servir, il faudrait le fondre et le calciner à nouveau.

On fait à froid une solution à 5 p. $\%$ de ce sel vitreux, en ayant soin d'agiter fréquemment pendant la dissolution ou de tenir le sel à la partie supérieure du liquide plutôt que dans les couches profondes, car le métaphosphate de soude, bien que très soluble dans l'eau, ne s'y dissout que lentement.

Je me suis assuré qu'à la température ordinaire la vitesse de transformation, par hydratation, du métaphosphate neutre en orthophosphate acide était extrêmement lente.

Ainsi une solution à 5 p. $\%$ de ce sel, maintenue pendant quatre mois à une température de 12 à 15° et renfermant au début de l'expérience, 6 $\%$ de son métaphosphate transformés en orthophosphate, en contenait 10 $\%$ au bout du temps indiqué, soit une perte dans le titre de 1 $\%$ par mois.

On peut donc être assuré que la solution à 1/20 de métaphosphate de soude, faite comme il a été dit, est susceptible, même après un an de préparation, d'être utilisée pour précipiter les albuminoïdes du lait.

L'hydratation à chaud est même beaucoup moins rapide qu'on ne pourrait le croire; aussi, dans des cas pressés, peut-on opérer de la manière suivante pour la préparation du réactif.

On met dans un petit ballon 50^{cc} d'eau, qu'on porte à l'ébullition, puis on ajoute 5^{gr}70 de métaphosphate de soude finement concassé; au bout de cinq minutes d'ébullition, la dissolution est complète; on ajoute aussitôt 50^{cc} d'eau froide, on refroidit rapidement le mélange sous un filet d'eau et on complète à 100^{cc}; 12 % environ de sel sont transformés en orthophosphate; il en reste donc dans la liqueur 5 grammes environ non transformés.

Pour la coagulation des albuminoïdes, on met dans un matras jaugé de 100^{cc} : 10^{cc} de lait, 2^{cc}5 de la solution de métaphosphate à 5 % indiquée plus haut, 60 à 70^{cc} d'eau, et on agite. Puis on ajoute : 0^{cc}3 d'acide acétique, ou mieux 0^{cc}5 d'acide chlorhydrique, (qu'il faut uniquement employer avec les laits de femme, d'ânesse ou de juments); on complète le volume à 100^{cc} avec de l'eau; on agite, puis on filtre.

Les premières gouttes sont généralement louches, surtout avec le lait de femme; cependant elles se clarifient assez vite, et lorsqu'elles sont tout à fait limpides, on recueille le filtratum dans une éprouvette. On obtient ainsi à froid, même avec le lait de femme, si difficile à coaguler par les méthodes ordinaires, un petit lait d'une limpidité extrême et

exempt de toute trace d'albuminoïde, car il est sans action sur les réactifs de Millon, de Tanret et d'Esbach, et il décolore la liqueur de Fehling comme une solution aqueuse de lactose sans donner la teinte violacée de passage qu'on obtient d'habitude avec les sérums plombique ou acétique et qui empêche d'apprécier exactement la fin de la réaction.

L'examen polarimétrique est aussi très facile. Je me suis assuré d'ailleurs, par des expériences préalables :

1° Que l'acide métaphosphorique et le métaphosphate de soude ne modifient en rien les pouvoirs rotatoire et réducteur du sucre de lait en solution dans l'eau ;

2° Que les acides acétique et chlorhydrique, aux doses employées, étaient également sans action hydratante à froid, même par un contact prolongé ; à la température ordinaire, j'ai conservé pendant plus de quinze jours des sérums des laits étudiés, sans variation aucune dans la déviation polarimétrique et le pouvoir réducteur.

Toutefois, lorsqu'il s'agit de l'analyse commerciale des laits de vache qui peuvent avoir été additionnés de saccharose, l'emploi de l'acide acétique sera préféré.

Lorsqu'on voudra pratiquer l'examen polarimétrique, on se servira d'un tube de 50 centimètres de longueur, plutôt que d'un tube de 20 centimètres afin d'atténuer les erreurs de lecture ; il convient

même, dans ce but, de diminuer de moitié la dilution.

On a de très bons résultats avec 10^{cc} de lait, 1^{cc}5 de métaphosphate, 0^{cc}3 d'acide chlorhydrique et eau en quantité suffisante pour 50^{cc}; en se servant alors d'un tube de 50 centimètres, tout se passe comme si l'on opérait sur un petit lait normal dilué seulement à 1/2 et examiné dans un tube de 20 centimètres; les causes d'erreur ne sont plus multipliées dans ce cas que par le coefficient 2.

La dilution préalable du lait, avant la séparation par le filtre des albuminoïdes coagulés et du beurre, compense presque entièrement la différence qui existe entre la proportion de lactose dissoute dans *un litre de lait*, quantité cherchée, et la dose qui est directement donnée par l'analyse et qu'on est obligé de rapporter au *litre de petit lait*.

C'est ce que le calcul suivant démontre aisément :

Supposons 1 litre de lait renfermant A^{cc} de petit lait et x grammes de lactose.

La totalité de la lactose sera évidemment répartie dans les A^{cc} de petit lait; 1^{cc} de ce petit lait renfermera donc $\frac{x \times 1000}{A}$ de lactose.

La différence d, entre la proportion de lactose renfermée dans un litre de petit lait et dans un litre de lait, sera par suite :

$$d = \frac{x \times 1000}{A} - x = x \frac{1000 - A}{A}$$

D'autre part, et d'après ce qui précède, 10^{cc} de

lait contiennent $\frac{A^{cc}}{100}$ de petit lait et $\frac{x^{gr}}{100}$ de lactose.

Après avoir complété le volume, par exemple à 100^{cc} (dilution à 1/10), par addition de 90^{cc} d'eau, le volume du petit lait sera devenu :

$$\frac{A}{100} + 90 = \frac{A + 9000}{100}$$

et renfermera toujours $\frac{x^{gr}}{10}$ de lactose.
100^{cc} de ce petit lait en contiendront :

$$\frac{\frac{x}{100} \times 100}{\frac{A + 9000}{100}} = \frac{100 \times}{A + 9000}$$

Ici, la différence entre la quantité de lactose contenue dans 10^{cc} de lait normal ou 100^{cc} de lait étendu à 1/10, et celle que renferment 100^{cc} du nouveau petit lait est :

$$\frac{100 \times}{A + 9000} - \frac{x}{100} = \frac{(1000 - A) \times}{100(9000 + A)}$$

différence qui, rapportée à un litre de lait, ce qu'on obtient en multipliant par 100, devient :

$$d' = x \frac{1000 - A}{9000 + A}$$

Si nous comparons les deux différences il vient :

$$\frac{d'}{d} = \frac{x \frac{1000 - A}{9000 + A}}{x \frac{1000 - A}{A}} = \frac{A}{9000 + A}$$

Or, A est voisin de 930 pour le lait de vache, ainsi que l'a déterminé Poggiale ; pour le lait de brebis, le plus riche en principes coagulables des laits usuels, A égale environ 850.

On peut donc dire que A est compris entre 1000 et 850 et poser :

$$1000 > A > 850$$

$\frac{d'}{d}$ est donc compris entre $\frac{1000}{10000} = \frac{1}{10}$ et $\frac{850}{9850} = \frac{1}{12}$, d'où d' est au moins 10 fois et au plus 12 fois plus petit que d.

En valeur absolue, d' est compris entre

$$x \times \frac{1000 - 1000}{9000 + 1000},$$

c'est-à-dire 0 et entre $x \times \frac{1000 - 850}{9000 + 850} = x \times \frac{150}{9850} = \frac{1}{66}$ de la valeur réelle ; d' tend, par conséquent, d'autant plus vers zéro que A est plus rapproché de 1000.

Dans le cas du lait de vache où A = 930 environ, on a :

$$d' = x \times \frac{1000 - 930}{9930} = \frac{70}{9930} = \frac{1}{142} x$$

Pour le lait de femme, où A = 950

$$d' = x \times \frac{1000 - 950}{9950} = \frac{50}{9950} = \frac{1}{199} x.$$

On voit donc combien, par la dilution préalable au dixième, on rapproche pour la lactose les chiffres fournis par l'analyse et ceux qui correspondent

à la quantité réelle de cette substance contenue dans le lait, tandis que par l'examen du petit lait obtenu sans dilution, on a des différences de 10 à 12 fois plus fortes et pouvant atteindre de 3 à 4 grammes par litre de lait, ce qui est loin d'être négligeable et ce qui nécessite des corrections pour lesquelles on est obligé de faire des déterminations assez nombreuses, en utilisant le coefficient de volume de la lactose dont il a été traité p. 30 et suiv.

En retranchant même, du chiffre x de lactose ainsi obtenu par dilution préalable, le $1/100$ de sa valeur pour les laits de brebis et de chèvre ; le $1/150$ pour le lait de vache, enfin le $1/200$ pour les laits pauvres en caséine (femme, ânesse, jument), la différence d'atteint à peine quelques millièmes de x et devient tout à fait négligeable à côté des causes d'erreur provenant des méthodes d'analyses elles-mêmes.

CONCLUSIONS

1° Par l'étude de la composition élémentaire, du poids moléculaire cryoscopique, de la forme cristalline, du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur, de l'hydratation à l'aide des acides minéraux dilués, des coefficients de volume et de densité, j'ai montré la parfaite identité des sucres retirés par cristallisation des laits de femme, ânesse, jument, vache, chèvre et brebis ;

2° J'ai établi incidemment que les solutions récentes de lactose, même portées à l'ébullition, conservent un résidu de birotation qu'elles perdent définitivement au bout de quarante-huit heures, pour acquérir une valeur constante correspondant au pouvoir rotatoire dextrogyre :

$$(\alpha)_D = 52^\circ, \text{ pour la lactose hydratée.}$$

C'est ce pouvoir rotatoire qu'il faut attribuer à la lactose dissoute dans le lait.

3° J'ai fait voir que l'identité des sucres des différents laits indiqués plus haut n'était pas due à l'unification des propriétés de ces sucres par le phénomène physique de la cristallisation, mais qu'elle se retrouvait dans les laits eux-mêmes ;

4° J'ai expliqué les anomalies optiques présentées constamment par les sérums des laits de femme et d'ânesse, quelquefois par le sérum du lait de jument, par l'existence dans ces laits de deux substances, non signalées jusqu'ici, très solubles dans l'eau, non précipitables par les réactifs des albuminoïdes, sans pouvoir réducteur, mais actives sur la lumière polarisée ; l'une dextrogyre (laits d'ânesse et de jument), l'autre lévogyre (laits de femme), et dont je continue l'étude ;

5° J'ai indiqué d'une manière définitive, que la lactose qui se trouve dans l'extrait sec des laits obtenu par évaporation à 100° existe à l'état anhydre et doit être par conséquent comptée comme telle dans le calcul des analyses ;

6° J'ai donné un procédé pratique permettant d'obtenir un sérum qui se prête fort bien à l'étude des propriétés optiques et réductrices de la matière sucrée des laits dont il est ainsi possible d'effectuer un dosage facile et rigoureux.

VU : BON A IMPRIMER,
Le Président de la thèse,
A. RICHE.

Vu : *Le Directeur de l'Ecole,*
G. PLANCHON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	9

Première partie.

Extraction et étude de la matière sucrée cristallisée des laits.....	13
Composition élémentaire.....	16
Poids moléculaires déduits de l'étude cryoscopique.....	17
Forme cristalline.....	19
Pouvoir rotatoire.....	19
Pouvoir réducteur.....	25
Dédoublément par hydratation des sucres obtenus.....	28
Coefficients de densité et de volume.....	30

Deuxième partie.

Etat des lactoses dissoutes dans les laits.....	35
Technique employée.....	35
Etat de la lactose dans l'extrait sec des laits	38
Etat de la lactose dans les sérums.....	43

Troisième partie.

Dosage de la lactose dans les laits.....	57
Conclusions.....	67

